

## Enhanced CVD method for deposition of carbon.

**Publication number:** DE3876120T  
**Publication date:** 1993-06-24  
**Inventor:** YAMAZAKI SHUNPEI (JP)  
**Applicant:** SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (JP)  
**Classification:**  
- international: **C23C16/27; C23C16/511; C30B25/10; C23C16/26; C23C16/50; C30B25/10; (IPC1-7): C23C16/26**  
- European: **C23C16/26B12B4; C23C16/27M2B; C23C16/511; C30B25/10B**  
**Application number:** DE19883876120T 19880218  
**Priority number(s):** JP19870041748 19870224; JP19870175560 19870713

### Also published as:

 EP0284190 (A2)  
 US5015494 (A1)  
 US4973494 (A1)  
 US4869923 (A1)  
 EP0284190 (A3)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE3876120T

Abstract of corresponding document: **EP0284190**

A carbon film may be deposited upon a substrate by an enhanced CVD process in accordance with which nitrogen or a gaseous nitrogen compound such as ammonia (NH<sub>3</sub>) is added to a gaseous carbon compound such as a hydrocarbon gas in the CVD reaction gas, the added nitrogen serving to inhibit the growth of lattice defects in the deposited carbon whereby carbon may be deposited in a crystalline diamond form. Also disclosed is the addition of boron to the CVD reaction gas for the purpose of enhancing the mechanical binding of the deposited diamond with the substrate surface.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Übersetzung der  
europäischen Patentschrift**

⑧ **EP 0 284 190 B1**

⑩ **DE 38 76 120 T 2**

⑤ **Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C23 C 16/26**

②①	Deutsches Aktenzeichen:	38 76 120.3
⑥⑥	Europäisches Aktenzeichen:	88 301 364.1
⑥⑥	Europäischer Anmeldetag:	18. 2. 88
⑧⑦	Erstveröffentlichung durch das EPA:	28. 9. 88
⑧⑦	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	25. 11. 92
④⑦	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	24. 6. 93

**DE 38 76 120 T 2**

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
24.02.87 JP 41748/87 13.07.87 JP 175560/87

⑦③ Patentinhaber:  
Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd., Atsugi,  
Kanagawa, JP

⑦④ Vertreter:  
Strehl, P., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.;  
Schübel-Hopf, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Groening,  
H., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑥④ Benannte Vertragstaaten:  
DE, FR, GB

⑦② Erfinder:  
Yamazaki, Shunpei, Setagaya-Ku Tokyo, 157, JP

⑤④ Chemisches Gasphasenabscheidungsverfahren zur Herstellung einer Kohlenstoffschicht.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

**DE 38 76 120 T 2**

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft ein verbessertes CVD-Verfahren für die Herstellung von dünnen Kohlenstoffschichten.

Kürzlich hat die ECR-(Elektronenzyklotronresonanz)-CVD das Interesse der Forscher als neues Verfahren zur Herstellung von Dünnschichten, insbesondere amorpher Dünnschichten, auf sich gezogen. Zum Beispiel beschreibt Matsuo et al eine Art einer solchen ECR-CVD-Vorrichtung in der US-A-4 401 054. Diese neue Technik verwendet Mikrowellenenergie zur Anregung eines reaktiven Gases derart, daß es in ein Plasma übergeht. Ein magnetisches Feld dient dazu, das reaktive Gas innerhalb eines Anregungsraumes einzuschnüren, in dem das reaktive Gas die Mikrowellenenergie absorbieren kann. Ein zu beschichtendes Substrat ist vom Anregungsraum (Resonatorraum) entfernt angeordnet, um es davor zu bewahren, abgesputtert zu werden. Das angeregte Gas wird vom Resonatorraum auf das Substrat gesprüht. Um eine Elektronenzyklotronresonanz hervorzurufen, wird der Druck im Resonatorraum bei 0,13 bis 0,0013 N/m<sup>2</sup> ( $1 \times 10^{-3}$  bis  $1 \times 10^{-5}$  Torr) gehalten, bei diesem Druck können die Elektronen als unabhängige Teilchen betrachtet werden, die mit der Mikrowellenenergie in einer Elektronenzyklotronresonanz in Resonanz treten, wenn immer die Stärke des magnetischen Feldes die Erfordernisse für die ECR erfüllt. Das angeregte Plasma wird mittels eines divergenten Magnetfeldes aus dem Resonatorraum abgezogen und zu einem Abscheidungsraum geleitet, der vom Resonatorraum entfernt ist und in dem sich ein zu beschichtendes Substrat befindet.

Mit diesem bekannten Verfahren ist es sehr schwer, eine Dünnschicht mit einer polykristallinen oder einkristallinen Struktur zu erzeugen, so daß die derzeit möglichen Verfahren im wesentlichen auf Verfahren zur Herstellung amorpher Schichten

beschränkt sind. Auch kann mittels dieser bekannten Verfahren keine hochenergetische chemische Gasphasenreaktion erhalten werden, und es war daher nicht möglich, Diamantschichten oder andere Schichten mit hohen Schmelzpunkten auszubilden. Des weiteren können nicht ohne weiteres gleichmäßige Schichten auf einer Oberfläche gebildet werden, die Vertiefungen und Hohlräume aufweist.

Auch war es unmöglich, die Oberfläche einer extrem harten Verbindung mit einer Kohlenstoffschicht zu versehen, etwa von Wolframkarbid zum Beispiel. Es war deshalb in der Schleifmittelindustrie erforderlich, eine extrem harte Oberfläche mit einem feinen Puder aus Diamant ausreichender Härte zu überziehen und zwischen dem Diamantpuder und der Substratoberfläche einen festen mechanischen Kontakt herzustellen.

Es wird des weiteren auf den Artikel "Large scale microwave plasma polymerization: a study of hydrogenated carbon films" von Kieser und Sellschopp verwiesen, der im J.Vac.Sci.Technol. Band A4 (1986), März/April, Nr. 2, Zweite Serie, Seiten 222 bis 225 veröffentlicht ist. Dieser Artikel beschreibt eine systematische Untersuchung der Druckänderungen in Niederdruck-Mikrowellenentladungen von  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  und  $C_2H_6$  mit Ar als Trägergas als Funktion der Plasmaenergie und der Zugabe von Stickstoff. Die Ergebnisse werden mit Bezug auf die Erzeugung von Zusammenballungen von aktiven Teilchen im Plasmaraum diskutiert. Die Eigenschaften von Plasma-polymerisierten Schichten aus diesen Monomeren mit und ohne Zugabe von Stickstoff werden bezüglich deren Korrosionsverhalten und deren Verschleißfestigkeit untersucht.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein verbessertes CVD-Verfahren zur Abscheidung von Kohlenstoff anzugeben.

Erfindungsgemäß ist ein chemisches Gasphasenabscheidungs-(CVD-)-Verfahren zum Abscheiden einer Diamant- oder diamant-

artigen Kohlenstoffschicht vorgesehen, wobei das Verfahren die Einführung eines reaktiven Gases mit einer gasförmigen Kohlenstoffverbindung und einer Zugabe von Stickstoff in eine CVD-Reaktionskammer und das Anlegen von elektromagnetischer Energie zur Anregung der Kohlenstoffverbindung umfaßt, wodurch Kohlenstoff über eine chemische Gasphasenabscheidungsreaktion abgeschieden werden kann, wie es zum Beispiel aus dem erwähnten Artikel von Kieser und Sellschopp bekannt ist, wobei das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß der zugegebene Stickstoff als Stickstoffgas und/oder eine gasförmige Stickstoffverbindung in einer solchen Menge eingeführt wird, daß der abgeschiedene Kohlenstoff 0,01 bis 1,0 Gewichts-% Stickstoff enthält.

Erfindungsgemäß wird daher zusätzlich zu dem Gas einer Kohlenstoffverbindung eine bestimmte Menge an Stickstoff und/oder dem Gas einer Stickstoffverbindung in die Reaktionskammer eingeführt. Der zugegebene Stickstoff dient dazu, das Wachsen von Gitterdefekten aufgrund äußerer oder innerer Spannungen zu verhindern. Im Gegensatz zu den in dem erwähnten Artikel von Kieser und Sellschopp veröffentlichten Ergebnissen, gemäß denen festgestellt wird, daß die Zugabe von Stickstoff einen ungünstigen Einfluß auf die Verschleißfestigkeit zeigt, wurde bei dem erfindungsgemäßen Verfahren festgestellt, daß sich Kohlenstoffschichten mit erheblich verbesserter Härte und entsprechend verbesserter Verschleißfestigkeit ergeben. Als weiteres Merkmal der Erfindung kann auch das Gas einer Borverbindung mit dem Gas der Stickstoffverbindung eingeführt werden, das dazu dient, die Haftung des abgeschiedenen Kohlenstoffs zu erhöhen, wobei Bornitrid als Bindemittel zwischen dem Kohlenstoff und dem darunterliegenden Substrat erscheint. Kohlenstoff und Bornitrid kann vorteilhaft auf dem Substrat in der Form von kristallinen körnigen Partikeln oder in einer Schicht abgeschieden werden, die Stickstoff und Bor zu weniger als 10 % enthält.

Die Erfindung schlägt einen verbesserten CVD-Prozeß vor,

bei dem eine Mischzyklotronresonanz verwendet wird. Gemäß dem verbesserten Anregungsprozeß muß die akustische Wirkung des reaktiven Gases selbst als nicht vernachlässigbare Störung neben der Wechselwirkung zwischen den jeweiligen Teilchen des reaktiven Gases und den magnetischen und Mikrowellen-Energiefeldern berücksichtigt werden, und als Ergebnis können geladene Teilchen des reaktiven Gases in einem relativ großen Resonatorraum absorbiert werden. Um eine Mischresonanz zu erhalten, wird der Druck in der Reaktionskammer auf das  $10^2$ - $10^5$ -fache dessen erhöht, was beim Stand der Technik verwendet wird. Zum Beispiel kann eine Mischresonanz durch Anheben des Druckes gebildet werden, nachdem eine ECR bei niedrigem Druck erfolgt ist; zuerst wird ein Plasmagas bei 0,13 bis 0,0013 N/m<sup>2</sup> ( $1 \times 10^{-3}$  bis  $1 \times 10^{-5}$  Torr) durch Einführen von Mikrowellenenergie unter den Einfluß eines Magnetfeldes in einen ECR-Zustand gebracht und dann wird in das Plasmagas ein reaktives Gas derart eingebracht, daß der Druck auf 13,3 bis  $4 \times 10^4$  N/m<sup>2</sup> (0,1 bis 300 Torr), vorzugsweise auf mehr als  $4 \times 10^2$  N/m<sup>2</sup> (3 Torr) ansteigt, und die Resonanz ändert sich von der ECR zur MCR (Mischzyklotronresonanz). Kohlenstoff kann nur bei einem solchen vergleichsweise hohen Druck zersetzt werden und der erforderlichen Reaktion unterliegen. Bei dem Prozeß wächst gern Diamant selektiv an Vorsprüngen.

Obwohl Kohlenstoff auch in einer amorphen Phase abgeschieden wird, wenn der Diamantzustand bevorzugt wird, wirkt Wasserstoff im Plasmazustand als Ätzmittel, um vorzugsweise amorphen Kohlenstoff zu beseitigen, wodurch kristalliner Kohlenstoff übrigbleibt.

Es wurde festgestellt, daß die Härte des Diamanten, der erfindungsgemäß ausgebildet wird, 1,3 bis 3-mal größer ist als die von Diamant, der durch ein bekanntes Gasphasenverfahren hergestellt wird.

Weitere Merkmale der vorliegenden Erfindung sind in den anhängenden Ansprüchen genannt, sie werden zusammen mit den oben beschriebenen Merkmalen dem Fachmann aus der folgenden Beschrei-

bung offensichtlich, die sich auf die anliegenden Zeichnungen bezieht.

#### KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Die Fig. 1 ist ein Querschnitt, der ein Beispiel für eine CVD-Vorrichtung zeigt, die bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann;

die Fig. 2(A) eine graphische Darstellung, die eine Computersimulation der Profile der Äquipotentialflächen im Querschnitt durch ein in der Vorrichtung der Fig. 1 entstehendes Magnetfeld zeigt;

die Fig. 2(B) eine graphische Darstellung, die eine Computersimulation der Stärke eines elektrischen Feldes zeigt, das in der Vorrichtung der Fig. 1 entsteht; und

die Fig. 3(A) und 3(B) sind graphische Darstellungen, die die Verteilung des magnetischen bzw. elektrischen Feldes zeigen, das sich jeweils aus der Ausbreitung der Mikrowellenenergie in einem Resonatorraum der Vorrichtung der Fig. 1 ergibt.

#### GENAUE BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

In der Fig. 1 ist ein Beispiel für eine verbesserte Mikrowellen-Plasma-CVD-Vorrichtung dargestellt, die bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann. Wie gezeigt umfaßt die Vorrichtung eine Reaktionskammer mit einem Plasmaerzeugungsraum 1 und einem Zusatzraum 2, die auf einem geeigneten Unterdruck gehalten werden kann, einen Mikrowellengenerator 4, Elektromagneten 5 und 5' in der Form von Helmholtzspulen, die den Raum 1 umgeben, eine Stromversorgung 25 zur Versorgung der Elektromagneten 5 und 5' und ein Wasserkühlsystem 18. Zum Evakuieren der Reaktionskammer ist ein Evakuierungssystem mit einer Turbomolekularpumpe 17 und einer Drehkolbenpumpe 14 vorgesehen, die mit der Reaktionskammer über Drucksteuerventile 11, 13 und 15 verbunden sind.

Der Plasmaerzeugungsraum 1 hat einen kreisförmigen Quer-

schnitt und ist, innerhalb des Plasmaerzeugungsraumes 1, mit einem Substrathalter 10' versehen, auf dem ein Substrat 10 angebracht werden kann, wobei der Substrathalter 10' aus einem Material wie rostfreiem Stahl oder Quarz besteht, das nur eine minimale Störung des von den Magneten 5 und 5' erzeugten Magnetfeldes hervorruft. Der Substrathalter 10' wird in einer Hochtemperatur-Plasmagasatmosphäre mittels einer Infrarotstrahlung 24 bestrahlt und auf 800-1000° C aufgeheizt, die von einem IR-Heizgerät 20 abgegeben, von einem parabolischen IR-Reflexionsspiegel 21 reflektiert und von einer Linse 22 auf die Rückseite des Halters 10' fokussiert wird. Das Bezugszeichen 23 bezeichnet eine Stromversorgung für das IR-Heizgerät 20. Die Substrattemperatur kann allein durch das in der Reaktionskammer erzeugte Plasmagas einen ausreichenden Pegel erreichen, in diesem Fall kann auf das Heizgerät 20 verzichtet werden. In Abhängigkeit vom Zustand des Plasmas kann des weiteren die Substrattemperatur sogar zu groß werden, um das Auftreten einer geeigneten Reaktion zu ermöglichen, so daß in diesem Fall eine Kühleinrichtung für das Substrat vorzusehen ist.

Beim Gebrauch der oben beschriebenen Vorrichtung wird ein Substrat 10 auf dem Substrathalter 10' angebracht und die Reaktionskammer auf  $1,3 \times 10^{-4}$  N/m<sup>2</sup> ( $1 \times 10^{-6}$  Torr) oder einen höheren Vakuumzustand evakuiert. Dann wird von einem Gaseinführungssystem 6 Wasserstoffgas mit 30 SCCM eingegeben, und Mikrowellenenergie wird mit einem Energiepegel von 500 Watt und einer Frequenz von 2,45 GHz aus dem Mikrowellengenerator 4 über ein Mikrowellen-Einführungsfenster 15 in den Plasmaerzeugungsraum 1 geleitet, der gleichzeitig einem Magnetfeld von etwa 2 kGauß unterworfen wird, das von den Magneten 5 und 5' erzeugt wird. Der Wasserstoff wird im Raum 1 bei  $1,3 \times 10^{-2}$  N/m<sup>2</sup> ( $1 \times 10^{-4}$  Torr) von der Mikrowellenenergie in einen hochdichten Plasmazustand angeregt. Die Oberfläche des Substrates 10 wird von hochenergetischen Elektronen und Wasserstoffatomen gereinigt. Zusätzlich zu der Einführung des Wasserstoffgases wird ein

produktives Gas, das eine Kohlenstoffverbindung wie zum Beispiel  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$  oder  $CH_4$  beinhaltet, mit 30 SCCM durch ein Gaseinführungssystem 7 eingegeben. Bei diesem Vorgang wird das produktive Gas durch den Wasserstoff auf eine genügend niedrige Dichte von z.B. 0,1 bis 5 % verdünnt. Des weiteren wird Stickstoff oder das Gas einer Stickstoffverbindung, wie zum Beispiel Ammoniak, vom Einführungssystem in die Reaktionskammer eingegeben, wobei das Verhältnis des Gases der Stickstoffverbindung zum Gas der Kohlenstoffverbindung 0,1 % bis 5 % ist. Der Druck in der Reaktionskammer wird dann bei  $13,3$  bis  $4 \times 10^4$  N/m<sup>2</sup> (0,1 Torr - 300 Torr), vorzugsweise bei  $4 \times 10^2$  bis  $4 \times 10^3$  N/m<sup>2</sup> (3-30 Torr) gehalten, z.B. bei  $1,3 \times 10^3$  N/m<sup>2</sup> (10 Torr). Durch das Erhöhen dieses Druckes in der Reaktionskammer ist es möglich, die Dichte des produktiven Gases anzuheben und damit die Wachstumsrate des Produktes zu beschleunigen. Die sich ergebende CVD-Reaktion resultiert daraus, daß Kohlenstoffatome in einen Hochenergiezustand angeregt werden, so daß das Substrat 10, das am Halter 10' angebracht ist, mit Kohlenstoff in der Form einer Schicht beschichtet wird, der aus i-Kohlenstoff (isolierendem Kohlenstoff, der aus Mikrokristallen besteht) oder Diamant mit einem Korndurchmesser von  $1 \times 10^{-7}$  bis  $1 \times 10^{-4}$  m (0,1 bis 100 Mikrometer) besteht. Der abgeschiedene Kohlenstoff enthält 0,01 bis 1 Gewichts-% Stickstoff.

Zu Vergleichszwecken wurden Polierversuche mit Schleifmitteln, die mit Stickstoff enthaltendem Diamant beschichtet waren, der wie oben gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde, und mit Schleifmitteln durchgeführt, die mit dem bekannten Diamanten ohne Stickstoff beschichtet waren, und es wurde festgestellt, daß die Abnahme der Polierfähigkeit des ersteren die Hälfte oder weniger von der des letzteren beträgt. Diese Versuche zeigen, daß der erfindungsgemäß hergestellte, Stickstoff enthaltende Diamant eine hohe Verschleißfestigkeit hat.

Die Fig. 2(A) ist eine graphische Darstellung der Verteilung des Magnetfeldes im Bereich 30 der Fig. 1. Die Kurven in

der Darstellung verlaufen entlang von Äquipotentialflächen, und es sind ihnen Bezugszeichen zugeordnet, die die Stärke des Magnetfeldes entlang der jeweiligen Kurve angeben, das von den Magneten 5 und 5' mit einer Leistung von 2000 Gauß erzeugt wird. Durch Einstellen der Leistung der Magneten 5 und 5' kann die Stärke des Magnetfeldes gesteuert werden, so daß das Magnetfeld über die zu beschichtende Fläche, die sich im Bereich 100 befindet, in dem das Magnetfeld ( $875 \pm 185$  Gauß) und das elektrische Feld wechselwirken, größtenteils gleichmäßig wird. In der Darstellung bezeichnet das Bezugszeichen 26 die Äquipotentialfläche für 875 Gauß, bei der die für eine ECR (Elektronenzyklotronresonanz) zwischen dem Magnetfeld und der Mikrowellenenergie erforderlichen Bedingungen erfüllt sind. Bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung kann natürlich aufgrund des hohen Druckes in der Reaktionskammer keine ECR erhalten werden, sondern es erfolgt eine Mischzyklotronresonanz (MCR) in einem großen Bereich einschließlich der Äquipotentialflächen, die die ECR-Bedingungen erfüllen. Die Fig. 2(B) ist eine graphische Darstellung, bei der die X-Achse der der Fig. 2(a) entspricht und die die Stärke des elektrischen Feldes der Mikrowellenenergie im Plasmaerzeugungsraum 1 zeigt. Wie gezeigt hat die Stärke des elektrischen Feldes in den Bereichen 100 und 100' einen Maximalwert. Es ist jedoch im Bereich 100' schwierig, das Substrat 10' aufzuheizen, ohne die Ausbreitung der Mikrowellenenergie zu stören. In anderen Bereichen wird eine Schicht nicht gleichmäßig, sondern in der Form eines Kreisringes abgeschieden. Aus diesem Grund ist das Substrat 10 im Bereich 100 angeordnet. Das Plasma fließt in seitlicher Richtung. Gemäß Versuchen kann auf einem kreisförmigen Substrat mit einem Durchmesser von bis zu 100 mm eine gleichmäßige Schicht abgeschieden werden, und es kann in der Kammer auf einem kreisförmigen Substrat mit einem Durchmesser von bis zu 50 mm eine Schicht mit einer gleichmäßigen Dicke und einer gleichmäßigen Qualität ausgebildet werden. Wenn ein größeres Substrat beschichtet werden soll, kann der Durchmesser des

Raumes 1 bezüglich der vertikalen Richtung der Fig. 2(A) dadurch verdoppelt werden, daß von 1,225 GHz als Frequenz der Mikrowellenenergie Gebrauch gemacht wird. Die Fig. 3(A) und 3(B) sind graphische Darstellungen, die die Verteilung des Magnetfeldes und des elektrischen Feldes aufgrund der vom Mikrowellengenerator 4 ausgesendeten Mikrowellenenergie für einen Querschnitt des Plasmaerzeugungsraumes 1 zeigen. Die Kurven in den Kreisen der Zeichnung sind längs von Äquipotentialflächen gezogen, die angegebenen Bezugszeichen geben die Feldstärken an. Wie in der Fig. 3(B) gezeigt, erreicht das elektrische Feld seinen maximalen Wert bei 25 kV/m.

Durch einen ähnlichen Vorgang können durch geeignetes Auswählen der Abscheidebedingungen auch amorphe oder mikrokristalline Schichten ausgebildet werden. Eine amorphe Schicht wird erhalten, wenn das Gas der Kohlenstoffverbindung mit einer größeren Menge Wasserstoffgas verdünnt wird, wenn die Eingangsleistung vergleichsweise klein ist und wenn die Prozeßtemperatur vergleichsweise niedrig ist. Wenn dem Wechselstrom bei Abscheidebedingungen, die für die Erzeugung amorpher Schichten geeignet sind, eine Gleichstrom-Vorspannung überlagert wird, hat die abgeschiedene Schicht eine mikrokristalline Struktur.

Es ist ein wesentliches Merkmal der Erfindung, daß der erfindungsgemäß ausgebildete Kohlenstoff unabhängig davon, ob der Kohlenstoff amorph oder kristallin ist, eine sehr hohe Härte hat. Die Vickers-Härte liegt mindestens im Bereich von 2000 kg/mm<sup>2</sup>. Die thermische Leitfähigkeit ist nicht kleiner als 2,5 W/cm°, z.B. 5,0-6,6 W/cm°.

Gemäß einem weiteren Merkmal der vorliegenden Erfindung kann auch eine Übergitterstruktur ausgebildet werden. Auf die gleiche Weise wie oben kann mit Stickstoff oder dem Gas einer Stickstoffverbindung wie zum Beispiel Ammoniak, NO<sub>2</sub> oder NO und B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> oder BF<sub>3</sub>, das in die Reaktionskammer eingegeben wird, jedoch ohne die Verwendung des Gases einer Kohlenstoffverbindung eine dünne Bornitrid-(BN)-Schicht ausgebildet werden, und es

können abwechselnd viele dünne Kohlenstoffschichten und dünne BN-Schichten abgeschieden werden, so daß auf einem Substrat eine Übergitterstruktur aufeinandergestapelt wird.

Die Erfindung ist nicht auf die obigen speziellen Ausführungsformen beschränkt, und es können dem Fachmann viele Modifikationen und Variationen einfallen, ohne daß vom Umfang der Erfindung, wie er in den anhängenden Ansprüchen angegeben ist, abgewichen wird. Zum Beispiel hat es sich als wirksam erwiesen, dem Kohlenstoff zu 0,001 bis 1 Gewichts-% Aluminium oder Phosphor hinzuzufügen. Des weiteren kann, obwohl bei der Vorrichtung der Fig. 1 das reaktive Gas von rechts nach links strömt, das System auch so konstruiert werden, daß das Gas von links nach rechts oder aufwärts oder abwärts strömt.

1. Chemisches Gasphasenabscheidungs-(CVD-)-Verfahren zum Abscheiden einer Diamant-, diamantartigen oder amorphen Kohlenstoffschicht, wobei das Verfahren die Einführung eines reaktiven Gases mit einer gasförmigen Kohlenstoffverbindung und einer Zugabe von Stickstoff in eine CVD-Reaktionskammer und das Anlegen von elektromagnetischer Energie zur Anregung der Kohlenstoffverbindung umfaßt, wodurch Kohlenstoff über eine chemische Gasphasenabscheidungsreaktion abgeschieden werden kann, und wobei das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß der zugegebene Stickstoff als Stickstoffgas und/oder eine gasförmige Stickstoffverbindung in einer solchen Menge eingeführt wird, daß der abgeschiedene Kohlenstoff 0,01 bis 1,0 Gewichts-% Stickstoff enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die elektromagnetische Anregungsenergie Mikrowellenenergie beinhaltet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Frequenz der Mikrowellenenergie gleich 2,45 GHz ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei die Reaktionskammer einem Magnetfeld unterliegt und die Anregung des reaktiven Gases, das eine gasförmige Kohlenstoffverbindung und Stickstoff oder eine gasförmige Stickstoffverbindung enthält, durch die Mikrowellenenergie unter dem Einfluß des Magnetfeldes bewirkt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Abscheidung unter dem Einfluß eines Magnetfeldes von wenigstens 1 Kilogaß ausgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei das reaktive Gas in einer Mischzyklotronresonanz angeregt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Druck in der Reaktionskammer so gewählt wird, daß er zwischen  $13,3 \text{ N/m}^2$  und  $4 \times 10^4 \text{ N/m}^2$  (0,1 Torr und 300 Torr) liegt.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die gasförmige Stickstoffverbindung Ammoniak ist.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das reaktive Gas wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung einschließt, die die gasförmige Kohlenstoffverbindung bildet.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Kohlenwasserstoffverbindung  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  oder  $\text{C}_2\text{H}_6$  umfaßt.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das reaktive Gas des weiteren eine gasförmige Borverbindung einschließt.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Kohlenstoffschicht als kristalline Schicht oder als mikrokristalline Schicht abgeschieden wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Kohlenstoffschicht als amorphe Schicht abgeschieden wird.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Kohlenstoffschicht wiederholt abwechselnd mit der Abscheidung einer BN-Schicht abgeschieden wird, um eine Übergitterstruktur zu bilden.